

**Process for improving impact resistance of coated plastic substrates**Patent Number: ☐ US5316791Publication  
date: 1994-05-31

Inventor(s): FARBER BRUCE M (US); HARBISON WILLIAM C (US)

Applicant(s):: SDC COATINGS INC (US)

Requested  
Patent: ☐ WO9417116Application  
Number: US19930006633 19930121Priority Number  
(s): US19930006633 19930121IPC  
Classification: B05D5/06EC  
Classification: B05D7/00N2E4, C08G18/08B6C, C08J7/04Equivalents: AU6023294, AU674389, CA2150237, CN1045972B, CN1115989, DE69402682D,  
DE69402682T, ☐ EP0680492 (WO9417116), B1, ES2104349T, HK1008033,  
JP8505896T, SG47408**Abstract**

A process for improving the impact resistance of a coated plastic substrate, particularly those polymers having a high refractive index, comprising applying an aqueous polyurethane dispersion as a primer layer to at least one surface of the plastic substrate, at least partially curing the aqueous polyurethane dispersion by air drying at ambient temperature, applying a coating composition over the polyurethane primer layer, and curing the coating composition to form an abrasion resistant hard coat. Preferably, the aqueous polyurethane dispersion is air dried at ambient temperature for less than one hour before application of the abrasion resistant coating composition. The process provides an impact enhancing, abrasion resistant coating system having strong interfacial adhesion that is preferably transparent for application onto preferably transparent plastic articles, such as ophthalmic lenses and safety eye wear.

Data supplied from the esp@cenet database - l2

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-505896

(43)公表日 平成8年 (1996) 6月25日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 J 7/04		M 7310-4F	
C 0 9 D 175/04	PHM	8620-4J	
// C 0 8 G 18/08	NFS	8620-4J	
18/65	NEX	8620-4J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21)出願番号 特願平6-517055  
 (86)(22)出願日 平成6年 (1994) 1月7日  
 (85)翻訳文提出日 平成7年 (1995) 7月13日  
 (86)国際出願番号 PCT/US94/00249  
 (87)国際公開番号 WO94/17116  
 (87)国際公開日 平成6年 (1994) 8月4日  
 (31)優先権主張番号 08/006, 633  
 (32)優先日 1993年1月21日  
 (33)優先権主張国 米国 (US)  
 (81)指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, CN, J P, K R

(71)出願人 エスデイシー コーティングス インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国92806 カリフォルニア州, アナハイム, ライト サークル 1911  
 (72)発明者 ファーバー, ブルース エム.  
 アメリカ合衆国 90638 カリフォルニア州ラ ミラダ, バーゲス アベニュー 128 02  
 (72)発明者 ハービソン, ウィリアム シー.  
 アメリカ合衆国 92692 カリフォルニア州ミッション ビエジョ, クリスタル ボンド 22231  
 (74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54)【発明の名称】 被覆されたプラスチック基体の耐衝撃性を改良する方法

## (57)【要約】

プライマー層として、ポリウレタン水性分散液をプラスチック基体の少なくとも1つの表面に適用し、前記ポリウレタン水性分散液を、周囲温度において風乾により少なくとも部分的に硬化し、前記ポリウレタンプライマー層の上に被覆用組成物を適用し、そして前記被覆用組成物を硬化して耐磨耗性ハードコートを形成させることから成る、被覆されたプラスチック基体、特に高屈折率を有するそれらの重合体、の耐衝撃性の改良方法。好ましくは、ポリウレタン水性分散液は、耐磨耗性被覆用組成物の適用前に、周囲温度において1時間以下風乾させる。前記方法は、好ましくは透明なプラスチック物品例えば眼用のレンズおよび安全に眼につける物 (eye wear) の上に適用するための好ましくは透明である強い界面接着を有する、耐衝撃性を強化した耐磨耗性被覆系を提供する。

## 【特許請求の範囲】

1. 7～9の範囲のpH、5%～40%の範囲の固体含量、および10～100ナノメートルの範囲の粒径を有し、かつ多官能性イソシアネートと、アニオン性ジオール、およびポリエーテルジオールおよびポリエステルジオールから成る群から選ばれたポリオールとの縮合によって生成されたポリウレタンの水性分散液を、プラスチック基体の少なくとも1つの表面に適用し、

周囲温度において、風乾によって、前記ポリウレタン水性分散液を少なくとも部分的に硬化してプライマー層を形成し、

前記ポリウレタンプライマー層の上に、シリコンベースの樹脂またはアクリルベースの樹脂から成る、耐磨耗性被覆用組成物を適用し、そして

前記耐磨耗性被覆用組成物を硬化して耐磨耗性の保護用ハードコートを形成する、ことから成る、被覆されたプラスチック基体の耐衝撃性の改良方法。

2. 基体が、ポリカーボネートプラスチック、アクリルプラスチック、または高屈折率を有するプラスチック物質である、請求の範囲第1項に記載の方法。

3. プラスチック基体が、N-置換フェニルマレイミド誘導体を含有する単量体混合物のラジカル重合によって得られた重合体から形成される、請求の範囲第2項に記載の方法。

4. プラスチック基体が眼用のレンズである、請求の範囲第2項に記載の方法。

5. ポリウレタン水性分散液を少なくとも部分的に硬化する工程が、耐磨耗性被覆用組成物の適用前に、前記ポリウレタン分散液を、周囲温度において1時間以下、風乾することを包含している、請求の範囲第1項に記載の方法。

6. アニオン性ジオールがジメチロールプロピオン酸である、請求の範囲第1項に記載の方法。

7. ポリウレタン水性分散液が、分散剤としてトリエタノールアミンを含有する、請求の範囲第1項に記載の方法。

8. 基体、プライマー層、および耐磨耗性ハードコートが透明である、請求の範囲第1項に記載の方法。

9. プライマー層が0.1～2ミクロンの厚さを有し、耐摩耗性トップコートが1～10ミクロンの厚さを有し、そして被覆の全厚さが1ミクロン～15ミクロンの範囲にある、請求の範囲第1項に記載の方法。

10. プラスチック基体が、ポリカーボネートプラスチック、アクリルプラスチック、または高屈折率を有するプラスチック物質、から成る眼用のレンズであり、

ポリウレタン水性分散液が、多官能性イソシアネートと、ジメチロールプロピオン酸、およびポリエーテルジオールおよびポリエステルジオールから成る群から選ばれたポリオール、との縮合によって生成され、かつ分散剤としてトリエタノールアミンを含有しており、

前記ポリウレタン水性分散液を少なくとも部分的に硬化する工程が、耐摩耗性被覆用組成物の適用前に、前記ポリウレタン分散液を、周囲温度において1時間以下、風乾することを包含しており、

プライマー層が0.1～2ミクロンの厚さを有し、耐摩耗性トップコートが1～10ミクロンの厚さを有し、そして被覆の全厚さが1ミクロン～15ミクロンの範囲にある、請求の範囲第1項に記載の方法。

11. 耐摩耗性ハードコートの上に無機抗反射性被覆を適用する工程を更に含んでいる、請求の範囲第1項または第10項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

被覆されたプラスチック基体の耐衝撃性を改良する方法発明の背景1. 発明の分野

本発明は、プラスチック基体の少なくとも1つの表面に、周囲温度において、風乾による乾燥により硬化できる熱硬化性ポリウレタン水性分散液から成るプライマー層 (primer layer) を適用することによる、プラスチック基体例えば眼用のレンズ (ophthalmic lenses) として用いられる基体、の耐衝撃性を改良する方法に関し、前記プライマー層は、その上に他の層を適用する前に適用される。

2. 関連技術の説明

明るくかつ透明なプラスチック物質は、それらの独特な性質、例えば重さが軽い、取扱いが容易、そして物品への形成が容易、等、の点からみて、多くの応用において、ガラスの代用品として広く使用されている。しかし、プラスチック物質にも欠点がないわけではない。なぜなら大抵のプラスチックは、軟質でありかつ極めて容易にかききずを生じ易いからである。それ故、結果的には、プラスチック物質を、有機物またはシロキサン被覆用組成物を用いて被覆し、プラスチック物質をある種の適用に使用する前に、耐磨耗性の「ハードコート (hard coat)」にすることが慣例となっている。好ましくは、そのような「ハードコート」は、明るくかつ顔料の入っていない被覆物である。有機被覆剤の例には、熱硬化性エポキシ樹脂およびポリウレタン樹脂および紫外線硬化性アクリル樹脂、が含まれる。そのような有機被覆剤は、シロキサン被覆剤よりも高価ではないが、それらの耐磨耗性は良好ではない。

多くのシロキサン被覆用組成物は、それらを基体に適用し硬化させたときに、プラスチック基体の表面上に高度の耐磨耗性を提供することは知られている。これらの中で主要なものには、クラーク (Clark) の米国特許第3, 986, 997号および同第4, 027, 073号、バネイ等 (Baney et

a l.) の米国特許第4, 177, 175号、同第4, 242, 416号および

同4, 245, 118号、ユバーサックス (Ubersax) の米国特許第4, 177, 315号、ハムフレイ (Humphrey) の米国特許第4, 188, 451号および同第4, 218, 504号、ゴーセンス (Goosens) の米国特許第4, 207, 357号、同第4, 242, 381号および同第4, 242, 383号、ジャヌアリ (January) の米国特許第4, 355, 135号、ホワイトなど (White et al.) の米国特許第4, 390, 373号および同第4, 442, 168号、アシュロック等 (Ashlock et al.) の米国特許第4, 500, 669号、同第4, 540, 634号、同第4, 571, 365号および同第4, 702, 773号、ヨルダス (Yoldas) の米国特許第4, 753, 827号、およびゲスト等 (Guest et al.) の米国特許第5, 013, 608号および同第5, 102, 695号、に記載されている被覆用組成物がある。これらの特許に記載されているハードコートは、プラスチック製レンズ—これらレンズには、めがねおよび安全ゴーグル (safety goggles) が包含される—、ビルディングおよび自動車 (motor vehicles) の窓、プラスチックパネル (plastic panels)、および耐磨耗性または耐引かき性の表面被覆が重要であるその他の物品、に耐磨耗性を与えるのに広く使用された。しかし、そのような耐磨耗性ハードコートは、また、ある種の適用においては、プラスチック基体の耐衝撃性を減少させることも知られている。

最近の数年間において、更に高い屈折率を有するプラスチック物質が、眼用レンズを造るのに用いられた。それらの屈折率が増加するにつれて、同レベルの修正を達成させるのに要求されるレンズの厚さは減少する。結果的に得られるレンズは、より薄くかつより軽くなり、従って使用者にとってより多く魅力的になる。しかし、これらのより高い屈折率を有するプラスチック物質は、比較的軟質でありかつガラスよりも更に容易に引かききずを生じる傾向にある。既知の有機被覆用組成物またはシロキサン被覆用組成物を、これのプラスチック物質に適用し、保護用の耐磨耗性被覆を提供することができる。しかし、そのようなハードコートを、これらのより高い屈折率を有するプラスチック物質に適用したときは、そ

これらの耐衝撃性は、被覆されていないプラスチック物質と比較して、減少する傾向にある。これは重大な不利益である。なぜなら、その減少が、政府で定めた基準の最小以下の耐衝撃性に減少するのに充分に大きくなるかもしれないからである。その上、これらの被覆されたプラスチック物質に、追加の被覆層例えば抗反射性被覆を適用することは、また、それらの耐衝撃性を更に減少させることになる。この問題を解決する1つのやり方は、プラスチック基体と耐磨耗性被覆との間に、熱可塑性重合体樹脂例えばポリウレタンの弾性プライマー層を適用することである。弾性層は、エネルギー吸収層として役立ち、衝撃によりハードコート内に形成される割れ(c r a c k s)がプラスチック内に生長することを防止する。しかし、熱可塑性樹脂は、架橋構造に欠けており、溶剤または単量体含有の上塗り(o v e r c o a t s)によって悪影響を受ける。結果的に、熱可塑性重合体プライマー層が適用されているプラスチック物質を、次いで、有機物のまたはポリシロキサン被覆用溶液中に浸漬し、または該溶液で被覆したときに、その中の溶剤または単量体が、熱可塑性プライマー層を溶解し、そしてそれを、耐磨耗性被覆用溶液中に溶出させる原因となる。これは、耐磨耗性被覆物品の透明性について有害な影響を有している。また、熱可塑性プライマー層は、その透明性を失い、また溶剤で攻撃される結果として白色化する。

これらの諸問題を避けるために、プライマー層は、少なくとも1種の有機溶剤に溶解させた熱硬化性ポリウレタンから成らなければならないし、かつ前記ポリウレタンは、ブロックトイソシアネート(b l o c k e d i s o c y a n a t e)から形成され、このブロックトイソシアネートは、ブロッキング剤を分離させるのに加熱が必要であり、その結果生じたイソシアネート基を、ポリオールの活性水素と反応させ、かつ架橋させる、ことが提案された。ブロックトイソシアネートを使用することにより、室温において生起するこの反応を防ぐことができる。しかし、熱硬化性ポリウレタンプライマー層の上に保護用ハードコートを適用する前に、この熱硬化性ポリウレタンプライマー層を硬化させるために加熱工程を加えることは、費用がかかり、プロセスを過度に複雑とし、それ故に一般的に望ましくない。その上、溶剤は、また、プラスチック基体を積極的に攻撃するかもしれない。

従って、熱可塑性重合体プライマー層の適用を必要としない、また溶剤ベースの熱硬化性ポリウレタンプライマー層の上に他の被覆用組成物を適用する前に、前記プライマー層を硬化させるために前記プライマー層を加熱することを必要としない、プラスチック基体の耐衝撃性を改良する方法が要求された。

#### 発明の概要

本発明は、周囲温度において風乾により充分に硬化できるポリウレタン水性分散液から成るプライマー層の上に、他の被覆層を適用する前に、前記プライマー層を、プラスチック基体の少なくとも1つの表面に、直接適用することによって、前記基体の耐衝撃性を改良する方法、を提供する。予想できないことであり、かつ驚くべきことであるが、得られたポリウレタンプライマー層の上に、他の被覆剤例えば耐磨耗性被覆用組成物を、前記ポリウレタンプライマー層を溶解したり、またさもなければ攻撃したり、することなしに適用できる前に、ポリウレタン水性分散液は、それを硬化するために、加熱または他の放射線の必要ないように周囲温度において充分硬化する。

好ましくは、有機耐磨耗性被覆用組成物またはシロキサン耐磨耗性被覆用組成物は、本発明のポリウレタンプライマー層の上に、1時間以下において直接適用することができる。ポリウレタンプライマー層および保護用ハードコートとの組み合わせは、プラスチック物品例えば眼用のレンズおよび安全に眼につける物 (s a f e t y   e y e   w e a r) に適用するために、好ましくは透明であって強力な界面接着を有する、耐衝撃性強化性、耐磨耗性の被覆システム、を提供する。

好ましいポリウレタンのコロイド状水性分散液は、アニオンで安定化されており、約7～約9の範囲のpH約5%～約40%の範囲の固体含量、および約10～約100ナノメートルの範囲の平均粒径、を有している。周囲温度における風乾により、ポリウレタン水性分散液は自己架橋し、熱硬化した好ましくは透明なフィルムを形成し、そのフィルムは、プラスチック基体に強力に接着した強靱かつ弾性のあるプライマー層を提供する。

また、硬化したプライマー層は、保護用ハードコートを形成するのに使用することができる、当業界においてよく知られている種々な有機被覆用組成物または



ポリシロキサン被覆用組成物に強力な接着を与える。そのような被覆用組成物は、熱で硬化させ、または放射線で硬化させて、好ましくは透明であるハードコートを提供することができる。熱で硬化される特に好ましい被覆用組成物には、コロイドシリカのコロイド分散液または水-アルコール溶液中のシラノールの部分縮合の他の水不溶性分散剤のコロイド分散液、が含まれる。特に好ましい放射線硬化性被覆用組成物には、既知のアクリレート被覆剤およびシラン/アクリレートベースの被覆剤、が含まれる。また、既知の抗反射性酸化金属被覆剤、例えば酸化インジウム スズ、を外側のハードコートとして適用することができる。更に、保護用ハードコートは、当業界において知られているような急速かつ深い色付け性 (t i n t a b i l i t y) を提供するように選ぶことができる。

プラスチック基体は、好ましくは透明であり、ポリカーボネートおよびアクリル (酸) 樹脂 (a c r y l i c s) であって両方とも延伸されキャスト成形 (c a s t) されたもの、特にピーピージー インダストリー (P P G I n d u s t r y) 製のそして高屈折率重合体であるCR-39®、が含まれる

るが、これらに限定されない。

#### 発明の詳細な記述

本発明は、ポリウレタン水性分散液から成るプライマー層を、基体の少なくとも1つの表面に適用し、前記ポリウレタン水性分散液を、周囲温度において風乾により硬化し、前記プライマー層の上に、耐摩耗性被覆を形成する被覆用組成物を適用し、そして前記被覆用組成物を硬化させて保護用ハードコートを形成させることによる、被覆されたプラスチック基体、特に透明な被覆されたプラスチック基体の耐衝撃性を改良する方法、から成っている。

プラスチック基体は、めがねまたは安全ゴーグルにおけるプラスチックレンズとして、またはビルディングまたは自動乗り物 (m o t o r v e h i c l e s) -これには飛行機および自動車が含まれる-の窓として、使用するのに適しているプラスチック物質の任意のものから選ぶことができる。一般的に、そのような物質には、透明なプラスチックが含まれ、それには、ポリカーボネートおよびアクリル (酸) 樹脂であって両方とも延伸されキャスト成形されたもの、が含まれるが、これらに限定されない。特に有用なプラスチック基体には、ピーピー

ージー インダストリー (PPG Industry) 製のCR-39®、すなわちポリ (ジエチレン グリコール ビス アリル カーボネート) ;三井東圧 (日本国の会社) から販売されている高屈折率を有する2種の特許プラスチック物質 (proprietary plastic materials) であって、MR-6プラスチックおよびMR-7プラスチックとして知られているもの ; ポリエステル:セルロースアセテートブチレート ; およびアクリロニトリルーブタジエンスチレン、が包含されるが、これらに限定されない。また、特に好ましいものには、N-置換フェニルマレイミド誘導体を含有する単量体混合物のラジカル重合 (radical polymerization) によって得られた重合体から造られたプラスチックレンズがある。

そのような物質からプラスチックレンズを造る方法は、当業界においてよく知られている。要約して言えば、それは、(1) 好ましくはガラス型 (glass mold) から形成され、かつエチレン-酢酸ビニル共重合体から造られたガスケット (gasket) を有する型 (mold) の中に、単量体混合物を注入し (casting)、前記型を、予め定められた温度に予め定められた時間加熱し、その結果得られたプラスチック物質を、前記ガラス型から除き、次いで、それを、予め定められた温度において、予め定められた時間後硬化 (post-curing) させてプラスチックレンズを得る、ことから成っている、または、(2) 重合体例えばアクリル重合体またはポリカーボネート重合体を、レンズ形状に射出成形または圧縮成形する、ことから成っている。

ポリウレタン水性分散液から成るプライマー層は、プラスチック基体の少なくとも1つの表面に直接適用することができる。一般的に、ポリウレタン水性分散液は、典型的には、ポリウレタン-ポリ尿素、すなわち、高分子鎖の中に、ウレタン ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ) 基および尿素 ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ) 基の両方が発生していることを特徴としている重合体、である。これらの基は、ポリウレタン部分へ導くポリイソシアネートおよびポリオールの間、およびポリ尿素部分へ導くポリイソシアネートおよびポリアミンの間、既知の重付加反応 (polyaddition reactions) によって生成される。ポリウレタン水性分散液を製造するために適する特別なポリイソシアネート、ポリオ

ール、およびポリアミンの選択は、一般的に、従来のポリウレタン化学から知られている選択の仕方と同じである。しかし、特に、イソシアネートは、製造プロセスの間に水に対して十分に安定でなければならない。

好ましくは、本発明のウレタン重合体は、多感応性イソシアネートと、ポリオールおよびアニオン性ジオール例えばジメチロールプロピオン酸との、縮合反応によって生成される。この高分子量プレポリマーを、分散剤特に第三級アミン例えばトリエタノールアミン、の存在において、水中に分散させるときは、それは、アニオンで安定されたコロイド状分散液を生成する。更に、ポリウレタン水性分散液は、アニオンで安定されたアクリル系乳濁液と混合してもよい。ポリウレタン水性分散液は、好ましくは、約7～約9の範囲のpH約5%から約40%の範囲の固体含量、および約10～約100nmの範囲の平均粒径、を有している。硬化されたポリウレタンを透明にするようなそのような小粒子が好ましいが、しかし、そのような小粒子を生成しかつ維持するためには、ポリウレタン水性分散液は、アニオンで安定されていなければならない。特に好ましい市販のポリウレタン水性分散液には、テキサス (Texas)、ヒューストン (Houston) のビイトコ コーポレーション (Witco Corporation) の有機部門から販売されているウィトコボンド®W-240 (Witcobond®

W-240)、およびマサチューセッツ (Massachusetts)、ウィルミントン (Wilmington) のICI樹脂US (ICI Resins US) から販売されているネオレ®R-9637 (NeoRez®R-963

7)、が包含される。これらの市販のポリウレタン水性分散液は、被覆されたプラスチック基体を水中で3時間煮沸した後においてもプラスチック基体から分離しないので、それらは、保護用ハードコートを当業界で知られているように高温において色付け浴を使用して色付けするときに、本発明の方法におけるプライマー層として使用するために特に適している。

脂肪族ポリウレタンを生成するために好ましいイソシアネートには、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、例えばペンシルバニア (Pennsylvania)、ピッツバーグ (Pittsburgh) のミルス インコーポレーション (Miles

I n c. ) から販売されているデスモデュール ダブリュー<sup>TM</sup> (D e s m o d u r W<sup>TM</sup>)、ヘキサメチレンジイソシアネート、およびテトラメチルキシレンジイソシアネート、が包含される。光安定性が要求されない、または低コストが必要である、ある種の適用においては、トルエンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートを用いて生成された芳香族ウレタンを使用することができる。

広い範囲の市販のポリオールこれらには、線状または僅かに分枝のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリカーボネートポリオールが包まれる一は、本発明のポリウレタンを生成するのに使用することができる。特に好ましいポリオールには、ポリエーテルジオールおよびポリエステルジオール、が包含される。また、短鎖のジオールおよびトリオールも、ウレタン基含量および重合体の分枝を調節するのに使用される。ポリオールの他のタイプ、例えばエポキシ樹脂、ヒドロキシアクリレート、または油変性アルキド樹脂、を使用して、特別な性質を与えることもできる。

ポリウレタン分散液を水性媒質中で生成させる時は、イソシアネートは、また、水と反応する。水は、イソシアネート基を分解してアミンを生成しそして二酸化炭素を放出する。次いで、この方法で生成されたアミノ基は、残余のイソシアネートと反応して、高分子鎖の伸長にもそしてポリウレタン水性分散液の典型的な性質にも寄与する尿素結合を生成する。しかし、このイソシアネート/水の反応は、好ましくは、高性能のポリウレタン分散液の製造の間は最小にする。なぜなら、CO<sub>2</sub>の放出は、望ましくない過度の発泡を生じるからである。その上、そのような“水による鎖伸長”によって主として造られたポリウレタン水性分散液は、ポリアミンによって鎖伸長されたポリウレタンの重合体性能よりも重合体性能において劣る傾向がある。

プライマー層は、プラスチック基体を、ポリウレタン水性分散液を用いて被覆し、次いでこのポリウレタン水性分散液を、プライマー層を溶解させまたさなければ攻撃することなしに、他の被覆用組成物をプライマー層の上に適用することが可能になるのに充分硬化するまで、周囲温度において充分風乾させることにより形成される。“周囲温度 (a m b i e n t   t e m p e r a t u r e)” は

約70°F～約80°Fを意味する。この硬化時間は、特別なポリウレタン水性分散液、環境の空気速度条件および湿度条件によって変わるが、好ましくは、1時間以下、最も好ましくは約15分以下、である。特に好ましいポリウレタン水性分散液は、5分以下の風乾により十分に硬化することができる。プライマー層の厚さは、約0.05～約5ミクロン、好ましくは約0.1～約2.0ミクロン、の範囲である。厚さが、約0.05ミクロンより小さいときは、プライマー層は、プラスチック基体の耐衝撃性を有意に改良できないし、また約5ミクロンより大きい厚さは、乾燥時間および硬化時間を不必要に増加させる傾向にある。ポリウレタン水性分散液は、硬化によって、好ましくは透明である熱硬化したポリウレタンフィルムを形成する。

本発明の方法には、ポリウレタンプライマー層の上に少なくとも1種の他の被覆用組成物を適用することが含まれている。そのような被覆用組成物は、好ましくは、硬化によって耐磨耗性被覆を形成し、そして加熱によって硬化することができ、または放射線によって硬化することができる、当業界においてよく知られている有機物の被覆およびポリシロキサン被覆が含まれる。シリカ含有混合物、例えばコロイドシリカまたはシリカゲル、または他の水不溶性分散剤—これには、金属および合金、塩類、酸化物およびそれらの水酸化物、および加水分解性媒質例えばアルコールまたは水中の加水分解性シランが含まれる—、によって形成された熱硬化された被覆は、特に好ましい。例えば、米国特許第3,986,997号、同第4,027,073号、同第4,177,175号、同第4,177,315号、同第4,188,451号、同第4,207,357号、同第4,218,508号、同第4,242,381号、同第4,242,383号、同第4,242,416号、同第4,275,118号、同第4,390,373号、同第4,442,168号、同第4,500,669号、同第4,540,634号、同第4,571,365号、同第4,702,773号、および同第4,753,827号、を参照して下さい。これら特許の明細書の記載は、本明細書の記載に組み入れる。硬化した時に耐磨耗性被覆を形成し、かつ色付け可

能な被覆用組成物は、本発明の方法において特に適している。例えば、米国特許第4,355,135号、同第5,013,608号および同第5,102,695号、

を参照して下さい。これら特許の明細書の記載は、本明細書の記載に組み入れる。紫外線によって硬化することができる好ましい保護用ハードコート被覆剤は、チャング (Chung) の米国特許第4,348,462号、同第4,478,876号および同第4,486,504号、およびレビス等 (Revis et al.) の米国特許第4,973,612号、同第5,075,348号および同第5,126,394号、に包含されている。これら特許の明細書の記載は、本明細書の記載に組み入れる。

また、保護用ハードコートは、好ましくは、その大きな耐磨耗性の観点からシリキサンを基材とした硬化性樹脂系から選ばれるけれど、そのような耐磨耗性が要求されない場合には、既知の有機被覆剤から形成されたハードコートを用いることができる。特にまた、好ましくは放射線の露光により硬化するアクリレート基材の被覆剤、例えば、ホドネット (Hodnett)、III、の米国特許第5,114,783号、ヨシマラ等 (Yoshimara et al.) の米国特許第4,499,217号、およびビルカディ (Bilkadi) の米国特許第5,104,929号、に記載された被覆剤、を使用することもできる。これら特許の明細書の記載は、本明細書の記載に組み入れる。

ポリウレタンプライマー層が保護用被覆用組成物でおおわれた後、トップ被覆 (top coating) の硬化または重合を、加熱または照射により達成することができる。被覆された基体は、それらを硬化用オーブン (curing oven) 中に入れることにより加熱するときは、約50℃～約150℃の範囲の温度を大抵のプラスチック基体のために用いることができる。ただし、硬化時間および温度は、プラスチック基体の軟化またはゆがみを組み合わせないようにする。結果的には、トップ被覆の硬化のためには、約80℃～約130℃の温度が好ましい。

被覆を照射によって硬化するときは、重合は、遊離基を造り出すことが可能な

任意のイオン照射源—これらには、赤外線、ガンマー線、マイクロウェーブが含まれる—によって、および電子ビームまたは紫外線によって、開始することができる。重合が紫外線によるときは、典型的には、被覆用組成物には、UV硬化性組成物を硬化するために当業界において知られている光開始剤化合物が含まれる。

紫外線は、その比較的低いコスト、保全の容易さ、および工業上の使用者に対する低い潜在的危険さのために、硬化性化学組成物用の最も広く使用されている照射のタイプの1つである。ハード被覆を硬化するための熱エネルギーの代りに紫外線を利用する急速光誘導重合は、実質的な経済的利益を提供し、かつ従来の熱硬化系よりも熱エネルギーの消費がかなり少ない。特に熱感受性の多くのプラスチック物質は、そのような基体に損害を与えることができる熱エネルギーを使用する必要なしに、紫外線を用いて安全に被覆しそして硬化することができる。また、照射により硬化した被覆は、より少ない量の溶剤を使用することができ、それにより、汚染を減少させる操作のために消費する費用および時間の必要性を減少することができる。

また、ポリウレタンプライマー層の上に、またはプライマー層をおおっているハードコートの上に、既知の抗反射性の無機被覆を、当業界において既知の付着技術、例えば真空蒸着、スパッターリング (sputtering)、イオンメッキ等、を使用して適用することができる。好ましい無機被覆には、酸化金属例えば酸化インディウムスズが含まれる。

各それぞれの被覆層が、プラスチック基体に個々に適用され、そして次の被覆層を適用する前に、少なくとも部分的に硬化させる。プライマー層が、周囲温度において風乾により完全に硬化されなかったならば、その上に適用される被覆用組成物により溶解されないかまたはさもなければ攻撃されないようにただ十分に硬化させるだけであり、次いで熱または照射によるトップコートの硬化は、また、プライマー層を完全に硬化する。

通常は、本発明の被覆された基体は、最も外側の保護用ハードコートの厚さが、約1～約10ミクロン、好ましくは約3～約5ミクロン、の範囲にあるとき、

約1.0～約15.0ミクロン、好ましくは約3.0～約7.0ミクロン、の範囲の全被覆の厚さを提供するように行うのが最もよい。これらの範囲内の厚さは、被覆された基体の光学明澄性 (optical clarity) を、例えば割れ等により減じることなしに、耐摩耗性の最適な改良を可能にする。

プライマー層を適用する前に、好ましくは、当業界における既知技術を使用して、プラスチック基体をきれいにする。プライマー層および該プライマー層の上

に適用された被覆用組成物の両方は、通常の被覆方法、例えば浸漬被覆法、噴霧法、ブラシュ法、スピン被覆法 (spin coating)、ローラー被覆法 (roller coating)、フロー被覆法 (flow coating)、またはカスケード法 (cascading)、によって適用することができる。適用方法は、従来法であり、そして基体の性質、所望の厚さ、およびその他の因子により選ぶことができる。また、基体の両側を被覆する浸漬法およびその他の被覆技術を使用することもでき、また所望により、1つの側の被覆技術を、基体の各側で繰返すこともできる。これらの種々の被覆法は、厚さを変えて基体の少なくとも1つの表面上に被覆することを可能にし、それにより特別な被覆の広範囲の使用を可能にする。

当業者に本発明のやり方を更によく理解させるように、本発明を更に充分にかつ明白に記述するために、以下の実験例を示した。しかし、これらは本発明を例示する意図であり、それ故、本明細書に記載され請求された発明を任意の方法により制限するものとして解釈されるべきではない。

#### 実施例 1

本発明の利益を示すために、本発明の方法を使用して、いくつかの異なるプラスチック基体を、ウィトコボンド®W-240 (Witcobond®W-24

0)、ポリウレタン水性分散液、およびシルブー®339 (SILVUE®33

9)、メチルトリメトキシシランおよびガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン [SDC コーティング インコーポレイテッド イン アナハイム カリフォルニア (SDC Coatings Inc. in Anaheim, California) から市販されており、そしてジャヌアリの米国特許



第4, 355, 135の教示に従って造られている]を基材としたコロイドシリカを充填したシロキサン被覆剤を用いて被覆した。ポリウレタン水性分散液を、浸漬被覆法により各プラスチック基体に適用し、次いで、周囲温度において15分間、風乾により硬化し、約2.0ミクロンの厚さを有するプライマー層を得た。予想できないことであり、かつ驚くべきことであるが、シルバー®339 (SILVUE®339) 被覆用組成物を、前記プライマー層の上に、

浸漬被覆法によって適用したときに、この被覆用組成物は、たとえプライマー層

を硬化させるためにプライマー層を加熱しなくさせてまた他の照射にかけなくしてさえ、そしてシルバー®339 (SILVUE®339) が、周囲温度で風乾に

よりプライマー層を15分間だけ硬化させた後に適用された事実にもかかわらず、プライマー層を溶解しない、またさもなければ攻撃もしなかった。次いで、被覆

された基体を、120℃の温度のオープン中に1時間おいて、シルバー®

(SILVUE®339) を硬化させ、次いで室温に冷却した。硬化した保護用

ハードコートの厚さは、約4.0ミクロンであった。また、次の第1表および第2表に示されているように、被覆された基体のいくつかは、トカイオプティカル コンパニー (Tokai Optical Company)、(日本国の会社) によって造られた酸化金属層を付着するための既知の蒸着法を使用して、抗反射性被覆を適用した。なお、その会社は、特にシルバー®339

(SILVUE 339®) の上面の、特に二酸化シリコンおよび弗化マグネシ

ウムを含有するそのスーパーハード、マルチコートの抗反射性被覆に関して言及している。対照として、プラスチック物質の各々のための被覆されていない基体を試験した。それらは、上述の方法においてシルバー®339 (SILVUE 3

39) だけで被覆した基体であった。

被覆された基体および対照の耐磨耗性は、0000 スチールウール (steel wool) を用いて前方および後方に10ストローク (strokes) を使用して、単純な手でこするスチールウール試験により測定した。基体は、被覆されていないCR-39®プラスチックに比較して、ひっ

かききずが有意に減少したならば「良好」の等級にし、そして被覆されていないCR-39®プラスチックに比較して、より多くひっかききずがあれば「貧弱」

の等級にした。耐磨耗性試験の結果を次の第1表に示した。

第 1 表					
耐磨耗性試験の結果					
(0000 スチールウール)					
プライマー	被覆剤	抗反射性剤	プラスチック物質		
			CR-39	MR-6	MR-7
なし	なし	なし	Fair	Poor	Poor
なし	S-339	なし	Good	Good	Good
なし	S-339	あり	Good	Good	Good
W-240	S-339	なし	Good	Good	Good
W-240	S-339	あり	Good	Good	Good

被覆された基体および対照の耐衝撃性は、米国特許第3,896,657号に記載されたアメリカン オプティカル コーポレーションの装置 (American Optical Corporation apparatus) を使用して測定した。この装置は、アンビル (anvil) の垂直な上にある磁石によって支持されている球体のミサイルを利用している。そのアンビルの上には、ミサイルから決められた距離にレンズが取り付けられている。ミサイルは、圧縮空気をを使用して加速される。従って、この装置は、ミサイルのサイズまたは重量を変えることなしに、試験されるレンズに対して、ミサイルの衝撃エネルギーを変えることができる。ミサイルは、レンズの中心を打つようにねらいがつけられている。被覆前の試験されたプラスチック基体のそれぞれは、 $1.1\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ の中心の厚さを有している支持されたMR-6基体およびMR-7基体以外は、 $2.0\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ の中心の厚さを有していた。エネルギーは、ミサイルの重量および速度を測定することにより計算できる。ミサイルの速度は、2つのフォトセンサー (photosensors) 間の時間の間隔を測定することにより決めることができる。これらの耐衝撃性試験の結果を次の第2表に示した。

第 2 表					
ジュール (Joules) における衝撃強さ					
プライマー	被覆剤	抗反射性剤	プラスチック物質		
			CR-39	MR-6	MR-7
なし	なし	なし	2.51	>4.64	-
なし	S-339	なし	0.73	0.88	-
なし	S-339	あり	0.13	0.63	-
W-240	S-339	なし	1.23	1.36'	1.59'
W-240	S-339	あり	1.20	3.43'	2.44'

(注) : ' : 1.1mm ± 0.1mm (中心の厚さ)

第1表および第2表に示されているように、本発明の方法を使用して被覆されたプラスチック基体は、良好な耐磨耗性はもちろんであるが、プライマー層のないシルビュー®339 (SILVUE®339) で被覆された基体以上の改良され

た耐衝撃性を有している。本発明の方法によって造られ被覆された基体の各々の衝撃強さは、0.2ジュール (joules) のFDA最小要件を大いに越えている。また、被覆された基体は、基体とプライマー層との間、およびプライマー層とハードコートとの間、の非常に良好な接着を有している。それ故、本発明の方法によって造られ被覆された基体は、特に、めがね用および安全ゴーグル用のレンズとして、また建築における窓および自動乗り物の窓として、有用である。

前述の教示からみて、本発明の他の態様および変更は可能である。例えば、添加剤および他の変性剤をプライマー層または耐磨耗性被覆用組成物に加えることもでき、また、追加の被覆用組成物を、本発明の被覆された基体に適用することもできる。しかし、変更は、請求の範囲に定義されているような本発明の十分に意図された範囲内にある前述の特別な態様においてなされることは理解されるべきである。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1994年12月15日

【補正内容】

ポリウレタンプライマー層および保護用ハードコートとの組み合わせは、プラスチック物品例えば眼用のレンズおよび安全に眼につける物 (s a f e t y e y e w e a r) に適用するために、好ましくは透明であって強力な界面接着を有する、耐衝撃性強化性、耐磨耗性の被覆システム、を提供する。

ポリウレタンのコロイド状水性分散液は、アニオンで安定化されており、7～9の範囲のpH、5%～40%の範囲の固体含量、および10～100ナノメートルの範囲の平均粒径、を有している。周囲温度における風乾により、ポリウレタン水性分散液は自己架橋し、熱硬化した好ましくは透明なフィルムを形成し、そのフィルムは、プラスチック基体に強力に接着した強靱かつ弾性のあるプライマー層を提供する。

また、硬化したプライマー層は、保護用ハードコートを形成するのに使用することができる、当業界においてよく知られている種々な有機被覆用組成物またはポリシロキサン被覆用組成物に強力な接着を与える。そのような被覆用組成物は、熱で硬化させ、または放射線で硬化させて、好ましくは透明であるハードコートを提供することができる。熱で硬化される特に好ましい被覆用組成物には、コロイドシリカのコロイド分散液または水-アルコール溶液中のシラノールの部分縮合の他の水不溶性分散剤のコロイド分散液、が含まれる。特に好ましい放射線硬化性被覆用組成物には、既知のアクリレート被覆剤およびシラン/アクリレートベースの被覆剤、が含まれる。また、既知の抗反射性酸化金属被覆剤、例えば酸化インジウム スズ、を外側のハードコートとして適用することができる。更に、保護用ハードコートは、当業界において知られているような急速かつ深い色付け性 (t i n t a b i l i t y) を提供するように選ぶことができる。

プラスチック基体は、好ましくは透明であり、ポリカーボネートおよびアクリル (酸) 樹脂 (a c r y l i c s) であって両方とも延伸されキャスト成形 (c a s t) されたもの、特にピーピージー インダストリー (P P G I n d u s t r y) 製のそして高屈折率重合体であるCR-39®、が含まれる。

るが、これらに限定されない。

そのような物質からプラスチックレンズを造る方法は、当業界においてよく知られている。要約して言えば、それは、(1) 好ましくはガラス型 (glass mold) から形成され、かつエチレン-酢酸ビニル共重合体から造られたガスケット (gasket) を有する型 (mold) の中に、単量体混合物を注入し (casting)、前記型を、予め定められた温度に予め定められた時間加熱し、その結果得られたプラスチック物質を、前記ガラス型から除き、次いで、それを、予め定められた温度において、予め定められた時間後硬化 (post-curing) させてプラスチックレンズを得る、ことから成っている、または、(2) 重合体例えばアクリル重合体またはポリカーボネート重合体を、レンズ形状に射出成形または圧縮成形する、ことから成っている。

ポリウレタン水性分散液から成るプライマー層は、プラスチック基体の少なくとも1つの表面に直接適用することができる。一般的に、ポリウレタン水性分散液は、典型的には、ポリウレタン-ポリ尿素、すなわち、高分子鎖の中に、ウレタン ( $-NH-CO-O-$ ) 基および尿素 ( $-NH-CO-NH-$ ) 基の両方が発生していることを特徴としている重合体、である。これらの基は、ポリウレタン部分へ導くポリイソシアネートおよびポリオールの間、およびポリ尿素部分へ導くポリイソシアネートおよびポリアミンの間、既知の重付加反応 (polyaddition reactions) によって生成される。ポリウレタン水性分散液を製造するために適する特別なポリイソシアネート、ポリオール、およびポリアミンの選択は、一般的に、従来のポリウレタン化学から知られている選択の仕方と同じである。しかし、特に、イソシアネートは、製造プロセスの間に水に対して十分に安定でなければならない。

本発明のウレタン重合体は、多官能性イソシアネートと、ポリオールおよびアニオン性ジオール例えばジメチロールプロピオン酸との、縮合反応によって生成される。この高分子量プレポリマーを、分散剤特に第三級アミン例えばトリエタノールアミン、の存在において、水中に分散させるときは、それは、アニオンで安定されたコロイド状分散液を生成する。更に、ポリウレタン水性分散液は、ア

ニオンで安定されたアクリル系乳濁液と混合してもよい。

ポリウレタン水性分散液は、好ましくは、7～9の範囲のpH、5%から40%の範囲の固体含量、および10～100nmの範囲の平均粒径、を有している。硬化されたポリウレタンを透明にするようなそのような小粒子が好ましいが、しかし、そのような小粒子を生成しかつ維持するためには、ポリウレタン水性分散液は、アニオンで安定されていなければならない。特に好ましい市販のポリウレタン水性分散液には、テキサス (Texas)、ヒューストン (Houston) のビイトコ コーポレーション (Witco Corporation) の有機部門

から販売されているウィトコボンド®W-240 (Witcobond®

W-240)、およびマサチューセッツ (Massachusetts)、ウィルミントン (Wilmington) のICI樹脂US (ICI Resins US) から販売されているネオレ®R-9637 (NeoRez®R-963

7)、が包含される。これらの市販のポリウレタン水性分散液は、被覆されたプラスチック基体を水中で3時間煮沸した後においてもプラスチック基体から分離しないので、それらは、保護用ハードコートを当業界で知られているように高温において色付け浴を使用して色付けするときに、本発明の方法におけるプライマ一層として使用するために特に適している。

脂肪族ポリウレタンを生成するために好ましいイソシアネートには、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、例えばペンシルバニア (Pennsylvania)、ピッツバーグ (Pittsburgh) のミルス インコーポレーション (Miles Inc.) から販売されているデスモデュール ダブリュー<sup>TM</sup> (Desmodur W<sup>TM</sup>)、ヘキサメチレンジイソシアネート、およびテトラメチルキシレンジイソシアネート、が包含される。光安定性が要求されない、または低コストが必要である、ある種の適用においては、トルエンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートを用いて生成された芳香族ウレタンを使用することができる。

広い範囲の市販のポリオール—これらには、線状または僅かに分枝のポリエー

テルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリカーボネートポリオールが包まれる一は、本発明のポリウレタンを生成するのに使用することができる。特に好ましいポリオールには、ポリエーテルジオールおよびポリエステルジオール、が含まれる。

また、短鎖のジオールおよびトリオールも、ウレタン基含量および重合体の分枝を調節するのに使用される。ポリオールの他のタイプ、例えばエポキシ樹脂、ヒドロキシアクリレート、または油変性アルキド樹脂、を使用して、特別な性質を与えることもできる。

ポリウレタン分散液を水性媒質中で生成させる時は、イソシアネートは、また、水と反応する。水は、イソシアネート基を分解してアミンを生成しそして二酸化炭素を放出する。次いで、この方法で生成されたアミノ基は、残余のイソシアネートと反応して、高分子鎖の伸長にもそしてポリウレタン水性分散液の典型的な性質にも寄与する尿素結合を生成する。しかし、このイソシアネート/水の反応は、好ましくは、高性能のポリウレタン分散液の製造の間は最小にする。なぜなら、CO<sub>2</sub>の放出は、望ましくない過度の発泡を生じるからである。その上、そのような“水による鎖伸長”によって主として造られたポリウレタン水性分散液は、ポリアミンによって鎖伸長されたポリウレタンの重合体性能よりも重合体性能において劣る傾向がある。

プライマー層は、プラスチック基体を、ポリウレタン水性分散液を用いて被覆し、次いでこのポリウレタン水性分散液を、プライマー層を溶解させまたさもなければ攻撃することなしに、他の被覆用組成物をプライマー層の上に適用することが可能になるのに充分硬化するまで、周囲温度において充分風乾させることにより形成される。“周囲温度 (ambient temperature)” は、21°C~27°C (70°F~80°F) を意味する。この硬化時間は、特別なポリウレタン水性分散液、環境の空気速度条件および湿度条件によって変わるが、好ましくは、1時間以下、最も好ましくは約15分以下、である。特に好ましいポリウレタン水性分散液は、5分以下の風乾により充分に硬化することができる。

る。

プライマー層の厚さは、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、の範囲である。厚さが、 $0.05 \mu\text{m}$ より小さいときは、プライマー層は、プラスチック基体の耐衝撃性を有意に改良できないし、また $5 \mu\text{m}$ より大きい厚さは、乾燥時間および硬化時間を不必要に増加させる傾向にある。ポリウレタン水性分散液は、硬化によって、好ましくは透明である熱硬化したポリウレタンフィルムを形成する。

本発明の方法には、ポリウレタンプライマー層の上に少なくとも1種の他の被覆用組成物を適用することが含まれている。そのような被覆用組成物は、好ましくは、硬化によって耐磨耗性被覆を形成し、そして加熱によって硬化することができ、または放射線によって硬化することができる、当業界においてよく知られている有機物の被覆およびポリシロキサン被覆が含まれる。シリカ含有混合物、例えばコロイドシリカまたはシリカゲル、または他の水不溶性分散剤—これには、金属および合金、塩類、酸化物およびそれらの水酸化物、および加水分解性媒質例えばアルコールまたは水中の加水分解性シランが含まれる—、によって形成された熱硬化された被覆は、特に好ましい。例えば、米国特許第3,986,997号、同第4,027,073号、同第4,177,175号、同第4,177,315号、同第4,188,451号、同第4,207,357号、同第4,218,508号、同第4,242,381号、同第4,242,383号、同第4,242,416号、同第4,275,118号、同第4,390,373号、同第4,442,168号、同第4,500,669号、同第4,540,634号、同第4,571,365号、同第4,702,773号、および同第4,753,827号、を参照して下さい。硬化した時に耐磨耗性被覆を形成し、かつ色付け可能な被覆用組成物は、本発明の方法において特に適している。例えば、米国特許第4,355,135号、同第5,013,608号および同第5,102,695号、を参照して下さい。紫外線によって硬化することができる好ましい保護用ハードコート被覆剤は、チャング (Chung) の



米国特許第4, 348, 462号、同第4, 478, 876号および同第4, 486, 504号、およびレビス等 (Revis et al.) の米国特許第4, 973, 612号、同第5, 075, 348号および同第5, 126, 394号、に包含されている。また、保護用ハードコートは、好ましくは、その大きな耐磨耗性の観点からシロキサンを基材とした硬化性樹脂系から選ばれるけれど、そのような耐磨耗性が要求されない場合には、既知の有機被覆剤から形成されたハードコートを用いることができる。特にまた、好ましくは放射線の露光により硬化するアクリレート基材の被覆剤、例えば、ホドネット (Hodnett)、III、の米国特許第5, 114, 783号、ヨシマラ等 (Yoshimara et al.) の米国特許第4, 499, 217号、およびビルカディ (Bilkadi) の米国特許第5, 104, 929号、に記載された被覆剤、を使用することもできる。

ポリウレタンプライマー層が保護用被覆用組成物でおおわれた後、トップ被覆 (top coating) の硬化または重合を、加熱または照射により達成することができる。被覆された基体は、それらを硬化用オーブン (curing oven) 中に入れることにより加熱するときは、50℃～150℃の範囲の温度を大抵のプラスチック基体のために用いることができる。ただし、硬化時間および温度は、プラスチック基体の軟化またはゆがみを組み合わせないようにする。結果的には、トップ被覆の硬化のためには、80℃～130℃の温度が好ましい。

被覆を照射によって硬化するときは、重合は、遊離基を造り出すことが可能な任意のイオン照射源—これらには、赤外線、ガンマー線、マイクロウェーブが含まれる—によって、および電子ビームまたは紫外線によって、開始することができる。重合が紫外線によるときは、典型的には、被覆用組成物には、UV硬化性組成物を硬化するために当業界において知られている光開始剤化合物が含まれる。

紫外線は、その比較的低いコスト、保全の容易さ、および工業上の使用者に対する低い潜在的危険さのために、硬化性化学組成物用の最も広く使用されている照

射のタイプの1つである。ハード被覆を硬化するための熱エネルギーの代りに紫外線を利用する急速光誘導重合は、実質的な経済的利益を提供し、かつ従来の熱硬化系よりも熱エネルギーの消費がかなり少ない。特に熱感受性の多くのプラスチック物質は、そのような基体に損害を与えることができる熱エネルギーを使用する必要なしに、紫外線を用いて安全に被覆しそして硬化することができる。また、照射により硬化した被覆は、より少ない量の溶剤を使用することができ、それにより、汚染を減少させる操作のために消費する費用および時間の必要性を減少することができる。

また、ポリウレタンプライマー層の上に、またはプライマー層をおおっているハードコートの上に、既知の抗反射性の無機被覆を、当業界において既知の付着技術、例えば真空蒸着、スパッターリング (sputtering)、イオンメッキ、を使用して適用することができる。好ましい無機被覆には、酸化金属例えば酸化インディウムスズが含まれる。

各それぞれの被覆層が、プラスチック基体に個々に適用され、そして次の被覆層を適用する前に、少なくとも部分的に硬化させる。プライマー層が、周囲温度において風乾により完全に硬化されなかったならば、その上に適用される被覆用組成物により溶解されないかまたはさもないければ攻撃されないようにただ十分に硬化させるだけであり、次いで熱または照射によるトップコートの硬化は、また、プライマー層を完全に硬化する。

通常は、本発明の被覆された基体は、最も外側の保護用ハードコートの厚さが、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、の範囲にあるとき、 $1.0 \sim 15.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、の範囲の全被覆の厚さを提供するように行うのが最もよい。これらの範囲内の厚さは、被覆された基体の光学明澄性 (optical clarity) を、例えば割れ等により減じることなしに、耐磨耗性の最適な改良を可能にする。

プライマー層を適用する前に、好ましくは、当業界における既知技術を使用して、プラスチック基体をきれいにする。プライマー層および該プライマー層の上に適用された被覆用組成物の両方は、通常の被覆方法、例えば浸漬被覆法、噴霧

法、ブラシュ法、スピン被覆法 (spin coating)、ローラー被覆法 (roller coating)、フロー被覆法 (flow coating)、またはカスケード法 (cascading)、によって適用することができる。適用方法は、従来法であり、そして基体の性質、所望の厚さ、およびその他の因子により選ぶことができる。また、基体の両側を被覆する浸漬法およびその他の被覆技術を使用することもでき、また所望により、1つの側の被覆技術を、基体の各側で繰返すこともできる。これらの種々の被覆法は、厚さを変えて基体の少なくとも1つの表面上に被覆することを可能にし、それにより特別な被覆の広範囲の使用を可能にする。

当業者に本発明のやり方を更によく理解させるように、本発明を更に充分にかつ明白に記述するために、以下の実験例を示した。しかし、これらは本発明を例示する意図であり、それ故、本明細書に記載され請求された発明を任意の方法により制限するものとして解釈されるべきではない。

#### 実施例 1

本発明の利益を示すために、本発明の方法を使用して、いくつかの異なるプラスチック基体を、ウィトコボンド®W-240 (Witcobond®W-24

0)、ポリウレタン水性分散液、およびシルブー®339 (SILVUE®33

9)、メチルトリメトキシシランおよびガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン (SDC コーティング インコーポレイテッド イン アナハイム カリフォルニア (SDC Coatings Inc. in Anaheim, California) から市販されており、そしてジャヌアリの米国特許

る、請求の範囲第1項に記載の方法。

10. プラスチック基体が、ポリカーボネートプラスチック、アクリルプラスチック、または高屈折率を有するプラスチック物質、から成る眼用のレンズであり、

ポリウレタン水性分散液が、多感応性イソシアネートと、ジメチロールプロピ

硬化させるためにプライマー層を加熱しなくさせてまた他の照射にかけなくてさえ、そしてシルブルー®339 (SILVUE®339) が、周囲温度で風乾によ

りプライマー層を15分間だけ硬化させた後に適用された事実にもかかわらず、プライマー層を溶解しない、またさもないと攻撃もしなかった。次いで、被覆された基体を、120℃の温度のオープン中に1時間おいて、シルブルー®

(SILVUE®339) を硬化させ、次いで室温に冷却した。硬化した保護用

ハードコートの厚さは、約4.0  $\mu\text{m}$ であった。また、次の第1表および第2表に示されているように、被覆された基体のいくつかは、トーカイ オプティカル コンパニー (Tokai Optical Company)、(日本国の会社) によって造られた酸化金属層を付着するための既知の蒸着法を使用して、抗反射性被覆を適用した。なお、その会社は、特にシルブルー®339®

(SILVUE 339®) の上面の、特に二酸化シリコンおよび弗化マグネシ

ウムを含有するそのスパークハード、マルチコートの抗反射性被覆に関して言及している。対照として、プラスチック物質の各々のための被覆されていない基体を

試験した。それらは、上述の方法においてシルブルー®339 (SILVUE 3

39) だけで被覆した基体であった。

5. ポリウレタン水性分散液を少なくとも部分的に硬化する工程が、耐磨耗性被覆用組成物の適用前に、前記ポリウレタン分散液を、周囲温度において1時間以下、風乾することを包含している、請求の範囲第1項に記載の方法。

6. アニオン性ジオールがジメチロールプロピオン酸である、請求の範囲第1項に記載の方法。

7. ポリウレタン水性分散液が、分散剤としてトリエタノールアミンを含有する、請求の範囲第1項に記載の方法。

8. 基体、プライマー層、および耐磨耗性ハードコートが透明である、請求の範囲第1項に記載の方法。

9. プライマー層が0.1~2  $\mu\text{m}$ の厚さを有し、耐磨耗性トップコートが1~10  $\mu\text{m}$ の厚さを有し、そして被覆の全厚さが1  $\mu\text{m}$ ~15  $\mu\text{m}$ の範囲にあ

る、請求の範囲第1項に記載の方法。

10. プラスチック基体が、ポリカーボネートプラスチック、アクリルプラスチック、または高屈折率を有するプラスチック物質、から成る眼用のレンズであり、

ポリウレタン水性分散液が、多感応性イソシアネートと、ジメチロールプロピオン酸、およびポリエーテルジオールおよびポリエステルジオールから成る群から選ばれたポリオール、との縮合によって生成され、かつ分散剤としてトリエタノールアミンを含有しており、

前記ポリウレタン水性分散液を少なくとも部分的に硬化する工程が、耐磨耗性被覆用組成物の適用前に、前記ポリウレタン分散液を、周囲温度において1時間以下、風乾することを包含しており、

プライマー層が0.1～2  $\mu\text{m}$ の厚さを有し、耐磨耗性トップコートが1～10  $\mu\text{m}$ の厚さを有し、そして被覆の全厚さが1  $\mu\text{m}$ ～15  $\mu\text{m}$ の範囲にある、請求の範囲第1項に記載の方法。

11. 耐磨耗性ハードコートの上に無機抗反射性被覆を適用する工程を更に含んでいる、請求の範囲第1項または第10項に記載の方法。

## [国際調査報告]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 94/00249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08Q18/08 C08J7/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Maximum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08G C08J		
Unexamined documents searched other than maximum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indications, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claims No.
A	EP,A,0 054 491 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 23 June 1982 see page 2, line 24 - page 10, line 4; claims 1-4	1,6
A	EP,A,0 404 111 (NIPPON SHEET GLASS) 27 December 1990 see page 2, line 39 - page 6, line 14; claims 1-3	1-4
A	EP,A,0 442 607 (ICI) 21 August 1991 see page 3, line 17 - page 8, line 58; claims 1-9	1
A	DE,A,26 60 346 (BAYER) 24 January 1980 see page 2, line 8 - page 9, line 13; claims 1,2	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of item C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 May 1994		Date of finishing of the international search report 25.05.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2911, D-69001 Mannheim 2 NL - 2100 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Telex 31 631 epo nl Fax (+31-70) 340-3014		Authorized officer Bourgonje, A

Form PCT/ISA/210 (Revised March 1993)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 94/00249

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Class of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance class No.
A	EP, A, 0 201 715 (TEIJIN) 20 November 1986 see column 3, line 35 - column 8, line 4	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of sheet 1) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 (information on patent family members)

 International application No.  
**PCT/US 94/00249**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0054491	23-06-82	FR-A- 2495089	18-06-82
		AU-B- 544126	16-05-85
		AU-A- 7843581	17-06-82
		CA-A- 1178186	20-11-84
		JP-C- 1593074	14-12-90
		JP-B- 2016212	16-04-90
		JP-A- 57176157	29-10-82
		US-A- 4584229	22-04-86
EP-A-0404111	27-12-90	CA-A- 2018908	20-12-90
		JP-A- 3109502	09-05-91
EP-A-0442607	21-08-91	AU-B- 631042	12-11-92
		AU-A- 6986591	15-08-91
		CN-A- 1054991	02-10-91
		JP-A- 4213337	04-08-92
DE-A-2660346	24-01-80	DE-A- 2644434	05-04-78
		AT-B- 361711	25-03-81
		BE-A- 859181	29-03-78
		CA-A- 1122349	20-04-82
		CH-A- 631470	13-08-82
		FR-A, B 2366321	28-04-78
		GB-A- 1564767	16-04-80
		JP-C- 1191871	29-02-84
		JP-A- 56127677	06-10-81
		JP-B- 58023338	14-05-83
		JP-C- 1117706	15-10-82
		JP-A- 53052527	13-05-78
		JP-B- 57009582	22-02-82
		NL-A- 7710749	04-04-78
		SE-B- 437526	04-03-85
		SE-A- 7710903	02-04-78
		US-A- 4139674	13-02-79
		US-A- 4254176	03-03-81
		US-A- 4166149	28-08-79
		US-A- 4174240	13-11-79
EP-A-0201715	20-11-86	JP-C- 1699402	28-09-92
		JP-B- 3067622	23-10-91

Form PCT/ISA/210 (patent family names) (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.  
PCT/US 94/00249

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0201715		JP-A- 62162544	18-07-87
		JP-B- 1019343	11-04-89
		JP-C- 1690826	27-08-92
		JP-A- 61233540	17-10-86
		JP-B- 1024630	12-05-89
		JP-C- 1712798	27-11-92
		JP-A- 62007548	14-01-87
		DE-A- 3682937	30-01-92
		US-A- 4755337	05-07-88

Form PCT/ISA/218 (patent family sheet) (July 1992)